

DOI: [10.7242/1999-6691/2019.12.4.32](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2019.12.4.32)

УДК 539.422.3:539.4

СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ В ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ С УЧЕТОМ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.К. Соколов, О.К. Гаришин, А.Л. Свистков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

Проведено компьютерное моделирование процесса развития внутренней поврежденности в эластомерных наноконкомпозитах с высокой неоднородностью фаз (жесткий дисперсный наполнитель и мягкая эластомерная матрица). Частицы наполнителя имели такую концентрацию, что их взаимное влияние существенно сказывалось на прочностных свойствах материала. Дисперсные включения считались абсолютно жесткими и прочными. Повреждаться могла только конечно деформируемая несжимаемая матрица, механические свойства которой описывались с помощью неогуковского упругого потенциала. В модели принимались во внимание такие особенности композитной структуры, как высокая концентрация напряжений в зазорах между близко расположенными включениями, наличие на поверхности частиц наполнителя эластомерных слоев с повышенной жесткостью, различные условия межфазного контакта (полная адгезия или проскальзывание на границе «матрица–включение»), возможность анизотропного упрочнения при одноосной вытяжке (за счет переориентации молекулярных цепей в направлении действия нагрузки). Учет анизотропного упрочнения позволил теоретически исследовать механизм формирования высокопрочных микротяжей в промежутках между соседними частицами. Возникновение таких образований в наполненных эластомерах наблюдалось в многочисленных экспериментах, и сегодня – это доказанный факт. Для его объяснения был разработан новый – анизотропный – критерий разрушения, так как на основе общепринятых прочностных критериев моделировать данное явление в принципе невозможно. Проведенные авторами расчеты с использованием нового критерия показали, что локальные разрывы матрицы имеют место не в промежутке между частицами (в местах наибольшей концентрации напряжений), а на некотором удалении. Вокруг промежутка между частицами генерируется «пустотелое кольцо», то есть тяж, а взаимосвязь между включениями не нарушается, и материал на макроуровне сохраняет свою несущую способность. Таким образом, наличие тяжей может служить одним из объяснений упрочнения эластомера при вводе в него жесткого дисперсного наполнителя.

Ключевые слова: эластомер; дисперсный наполнитель, структурная поврежденность, критерии разрушения, межфазные микрослои, микротяжи, компьютерное моделирование

MODELING OF STRUCTURAL DAMAGE EVOLUTION IN FILLED ELASTOMERS WITH REGARD FOR INTERFACIAL INTERACTION

A.K. Sokolov, O.K. Garishin and A.L. Svistkov

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

Computer modeling of internal damage evolution in elastomeric composites with high structural phase heterogeneity (hard dispersed filler and soft elastomeric matrix) was carried out. The concentration of particles was such that their mutual influence significantly affected the strength properties of the material. Dispersed inclusions were considered absolutely rigid and durable. Only a finite deformable incompressible matrix could be damaged, the mechanical properties of which were set using the neo Hookean elastic potential. In this case, such features of the composite structure were taken into account as a high stress concentration in the gaps between closely located inclusions, the presence of elastomeric layers with increased stiffness on the surface of filler particles, interphase contact conditions (full adhesion or slippage at "inclusion–matrix" boundaries) and the possibility of anisotropic hardening of the elastomer during uniaxial stretching (due to the reorientation of molecular chains in the direction of elongation). The last factor allowed us to theoretically study the mechanism of high-strength micro-strand formation in the spaces between adjacent particles. The appearance of such formations in filled elastomers was observed in numerous experiments, which is now a proven fact. To describe it, a new "anisotropic" fracture criterion was developed since the use of generally accepted conventional strength criteria in this case does not allow simulating this phenomenon. The calculations showed that with this new approach local matrix discontinuities occur not in the gap between the particles (in the places of highest stress concentration) but at a certain distance, forming a "hollow ring" around it, i.e. micro-strand. Thus, the "link" between neighbor inclusions is not violated, and the material at the macro level retains its carrying capacity. This phenomenon may be one possible explanation for hardening of the elastomer when hard dispersed filler is dispersed in it.

Key words: elastomer; dispersed filler, structural damage, fracture criteria, interfacial microlayers, microstrands, computer modeling

1. Введение

Дисперсно наполненные эластомеры являются одним из наиболее распространенных полимерных конструкционных материалов, которые на сегодняшний день широко применяются в самых разных отраслях промышленности (при изготовлении резин различного назначения, автомобильных шин, твердых ракетных топлив, демпферов и амортизаторов и другого). Эти композиты относятся к материалам с хорошо выраженной механической неоднородностью структуры, так как состоят из относительно мягкой высокоэластичной каучукоподобной матрицы и внедренных в нее значительно более жестких и прочных частиц наполнителя.

Композиты, в зависимости от их конкретного предназначения, могут иметь разнообразные наполнители. Самыми известными являются черная и белая сажи (технический углерод и гидратированный диоксид кремния соответственно) [1–3]. В то же время в современных рецептурах активно используются и другие материалы, например, графены, фуллерены, нанотрубки, наноалмазы [4–8]. Наполненные эластомеры также служат объектом интенсивных теоретических исследований с целью получения зависимостей между их физико-механическими свойствами на макроуровне и внутренним строением на микро- и наноразмерах [9–17].

2. Предмет исследований

Совокупный опыт, накопленный в результате научного поиска, позволил выделить две наиболее интересные особенности эластомерных композитов: 1) способность накапливать при деформировании значительную внутреннюю поврежденность, сохраняя без заметных потерь свою работоспособность [18, 19]; 2) упрочнение (разрывные усилия увеличиваются в 5–15 раз, а предельные деформации в 2–4 раза) [20–22]. Несмотря на широкую и давнюю известность этих эффектов, однозначного мнения, почему они имеют место, не существует, и объяснить их с точки зрения классической механики на сегодняшний день так и не удалось.

Большинство исследователей сходится на том, что при деформировании эластомерного композита частицы наполнителя создают в материале огромное количество равномерно распределенных микроразрывов, способствующих переводу каучуковой матрицы из сложного (трехосного) напряженного состояния в систему многочисленных одноосно нагруженных волокон — тяжелой, ориентированных вдоль направления действия внешней нагрузки, то есть наиболее полезным образом. Возникающие в результате такой структурной перестройки микроскопические волокна представляют собой цепочки из жестких частиц, скрепленных «связанным» (то есть одноосно ориентированным) каучуком. Поэтому для волокон разрывные усилия должны быть гораздо выше соответствующих величин для того же эластомера, но в обычном (неориентированном) состоянии. Эксперименты по непосредственному определению прочности тонких эластомерных волокон однозначно свидетельствуют, что чем меньше диаметр волокна, тем выше его прочность [23]. На микро- и наноразмере этот эффект проявляется еще сильнее [24, 25]. Наличие микро- и нановолокон в дисперсно наполненных эластомерах подтверждается экспериментальными исследованиями [26–30]. В работах [31–34] показано, что переориентация играет исключительно важную роль в формировании свойств эластомерных нанокомпозитов.

Вторым фактором, который может существенно повлиять на механические свойства эластомерного композита, является то, что частицы наполнителя (особенно наноразмерные) имеют огромную поверхность межфазных контактов, за счет которых прилегающая к ним матрица приобретает связанное более жесткое и прочное состояние. Известно достаточно большое количество публикаций о том, что такие поверхностные слои связанного эластомера играют основную роль в формировании механических свойств материала [35–40]. Именуются работы, в которых высказываются предположения о существовании вблизи частиц наполнителя не одного, а нескольких приповерхностных слоев с особыми свойствами [41–43]. Методами ядерного магнитного резонанса получена информация, свидетельствующая о существовании тонких стеклообразных слоев на активном наполнителе [44–46].

Теоретические модели, описывающие влияние слоев на частицах наполнителя на макросвойства эластомерных композитов даны [47–52].

Таким образом, можно констатировать, что процессы развития внутренней поврежденности в эластомерных композитах (системах с сильной структурной неоднородностью) протекают совсем не так, как в чистых эластомерах (структурно однородных материалах). Соответственно для их теоретического анализа требуются новые нетрадиционные модели, учитывающие эту специфику. Один из таких подходов представлен в данной статье.

3. Структурная модель возникновения микротяжа в эластомерном композите

Теоретическое описание процесса зарождения и роста микротяжей в эластомерном композите при наличии на поверхности частиц наполнителя матричных слоев повышенной жесткости осуществлялось с помощью модернизированной структурной модели [53]. В ее основе лежит гипотеза о повышенной прочности эластомера при одноосном растяжении за счет переориентации молекулярных цепей в направлении действия нагрузки, то есть возникновения «прочностной анизотропии». Модернизация заключалась во введении в расчетную схему нескольких приповерхностных эластомерных слоев с различными жесткостями.

Для математической реализации данной идеи использовали «анизотропный» критерий появления микроразрыва в эластомере, учитывающий повышенную по сравнению с другими видами напряженного состояния прочность материала при одноосной вытяжке. Дело в том, что, в соответствии с известными

на сегодня классическими подходами к разрушению материала, структурные микрповреждения должны появляться в наиболее напряженных местах, то есть в зазорах между близко расположенными частицами. Поэтому описать процесс зарождения и роста микротрещины с их помощью невозможно в принципе.

При расчетах предполагали, что возникновение повреждения в некоторой точке эластомерной матрицы происходит в момент, когда нарушается неравенство:

$$f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \alpha \left(\sum_{i=1}^3 \lambda_i^{-2} - 3 \right) + \beta \left| \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \ln \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right| < 1, \quad (1)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — кратности главных удлинений. Функция f (деформационный прочностной критерий) содержит две безразмерные константы: α и β , определяющие прочностные свойства материала. Их значения можно подобрать из экспериментов.

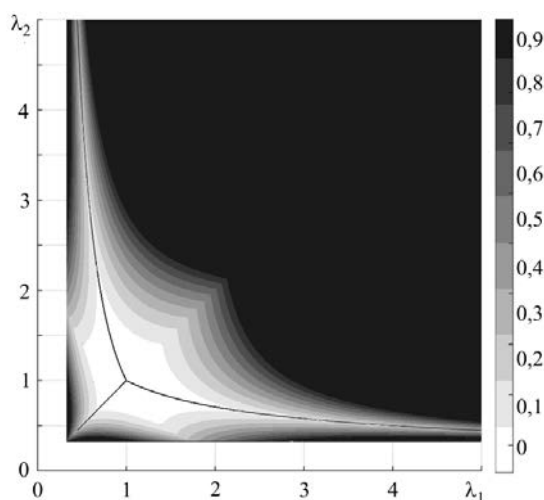


Рис. 1. Зависимости деформационного критерия f от $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ для несжимаемой среды; сплошные линии соответствуют одноосному растяжению

наглядности графика. В дальнейшем эти же величины использовались при компьютерном моделировании. Сплошные линии соответствуют одноосному растяжению вдоль главных осей (горизонтальной — λ_1 , вертикальной — λ_2 , с наклоном в 45° — λ_3). Анализируя картину распределения f , можно сказать, что одноосное растяжение способно достигать очень больших значений (светлые области), тогда как при других видах деформирования разрушение начнется значительно раньше (темные области).

При компьютерном моделировании эластомерный композитный материал представляли

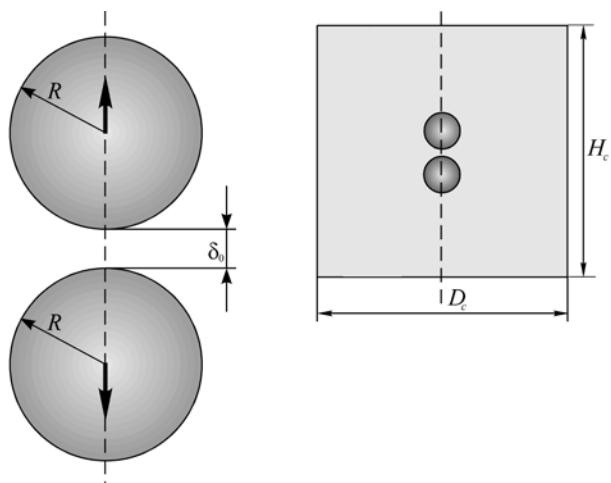


Рис. 2. Расчетная схема к задаче взаимодействия двух жестких сферических включений в нелинейно-упругой матрице

в виде регулярной прямоугольной решетки из одинаковых сфер, растягиваемой вдоль одной из осей симметрии. Если частицы наполнителя находятся достаточно близко друг к другу, то напряженно-деформированное состояние в зазорах будет близко к состоянию при парном взаимодействии жестких включений в «мягкой» упругой матрице (Рис. 2), когда соединяющая центры включений ось совпадает с направлением растяжения среды [12, 54]. При этом макроскопические кратности удлинений в композите можно вычислять как относительное изменение расстояния между центрами частиц.

На рисунке 1 представлена зависимость f от главных кратностей удлинения $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ для несжимаемой упругой среды ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$). Значения констант $\alpha = 0,25$ и $\beta = 0,05$ выбирались из соображений наилучшей

выборки из соображений наилучшей

Все расчеты проводились для элементарной композитной ячейки в виде эластомерного цилиндра, в центральной части которого на оси симметрии размещалась пара жестких сфер радиуса R . Включения располагались

на расстоянии δ_0 друг от друга. Высота H_c и диаметр D_c цилиндра задавали равными $15R$. Тем самым обеспечивалось условие отсутствия влияния удаленных границ на напряженно-деформированное состояние вокруг данной пары. Внешние границы структурной ячейки считались свободными от напряжений. Нагружение системы производили путем раздвигания сфер вдоль межцентровой оси на заданное расстояние δ . В качестве меры, характеризующей макроскопические деформации, использовалась величина $\lambda = (\delta + 2R)/(\delta_0 + 2R)$ — кратность удлинения.

Известно, что силы взаимодействия между жесткими сферами в упругой матрице, очень большие при малых зазорах, резко падают по мере увеличения последних, и при расстояниях порядка своего характерного размера частицы практически перестают «чувствовать друг друга» [54]. Поэтому все модельные расчеты проводили для случая, когда начальный зазор между частицами δ_0 равнялся $0,4R$. Выбор этого значения был сделан из соображений, что на таком расстоянии градиенты напряжений в зазоре еще не столь велики, чтобы создавать технические сложности при решении задачи, и в то же время взаимное влияние частиц уже вполне достаточное для цели данной работы (моделирования процесса возникновения микротяжей).

Жесткость частиц наполнителя в упрочняемых эластомерных композитах, как правило, много выше, чем матрицы. Поэтому упругий модуль сферических включений E_p задавали равным $10^4 E_m$ (E_m — начальный модуль Юнга матрицы). То есть включения были практически недеформируемыми и, соответственно, неразрушаемыми. Повреждения могли появляться только в эластомере. При расчетах полагалось $E_m = 9$ МПа (типичное для большинства промышленных эластомеров значение). Матрицу считали несжимаемой нелинейно-упругой средой, механические свойства которой описываются потенциалом Трелоара (потенциалом нео-Гука):

$$w = \frac{E_m}{6} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (2)$$

Краевую нелинейно-упругую задачу решали в осесимметричной постановке методом конечных элементов (с помощью вычислительного пакета ANSYS, Лицензия ANSYS Academic Research Mechanical and CFD для ИМСС УрО РАН). Компьютерное моделирование процесса зарождения и роста микротяжа производилось следующим образом. В процессе пошагового нагружения цилиндрической ячейки (зазор между сферическими включениями на каждом шаге увеличивался на величину $\Delta\delta$, не большую, чем $0,08R$), каждый конечный элемент проверялся на выполнение условия (1), и в случае $f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) > 1$ его жесткость уменьшалась до близкого к нулю значения. Тем самым имитировалось разрушение элемента и потеря им несущей способности.

4. Результаты компьютерного моделирования

4.1. Моделирование образования микротяжа в эластомерном нанокompозите при отсутствии межфазных слоев

Ввиду больших сложностей с получением достоверной экспериментальной информации проблема межфазных контактов при деформировании нанонаполненных эластомеров на сегодняшний день еще слабо изучена. Поэтому при компьютерном моделировании возникновения и роста микротяжа рассматривалось два предельных варианта взаимодействия внутри ячейки: 1) абсолютная адгезия между матрицей и наполнителем; 2) эластомер свободно скользит по поверхности частицы, но без отслоения (для нанокompозитов появление межфазных отслоений не характерно из-за огромных сил поверхностного натяжения, которые, как известно, пропорциональны кривизне поверхности (закон Лапласа)).

На рисунке 3 представлены нормированные поля распределения гидростатических напряжений (σ_{hidr}/E_m) и интенсивности напряжений (σ_{int}/E_m), а также безразмерного деформационного критерия f для 1-го (Рис. 3а–в) и 2-го (Рис. 3г–е) вариантов межфазного контакта. Так как решалась осесимметричная задача, то на рисунках отображена только половина области. Показана ситуация, когда расстояние между центрами включений увеличилось в 1,7 раза, но поврежденные зоны еще не появились. На рисунках хорошо видно, что максимальные значения инвариантов напряжений и критерия f находятся в разных местах.

На рисунке 4 представлены поля распределения прочностного критерия f на разных стадиях формирования локального повреждения при полной адгезии между матрицей и включениями и при проскальзывании без отслоения. Белым цветом показаны разрушенные участки матрицы (полости вокруг микротяжа). Рисунки 4а, г соответствуют моменту зарождения первичного повреждения.

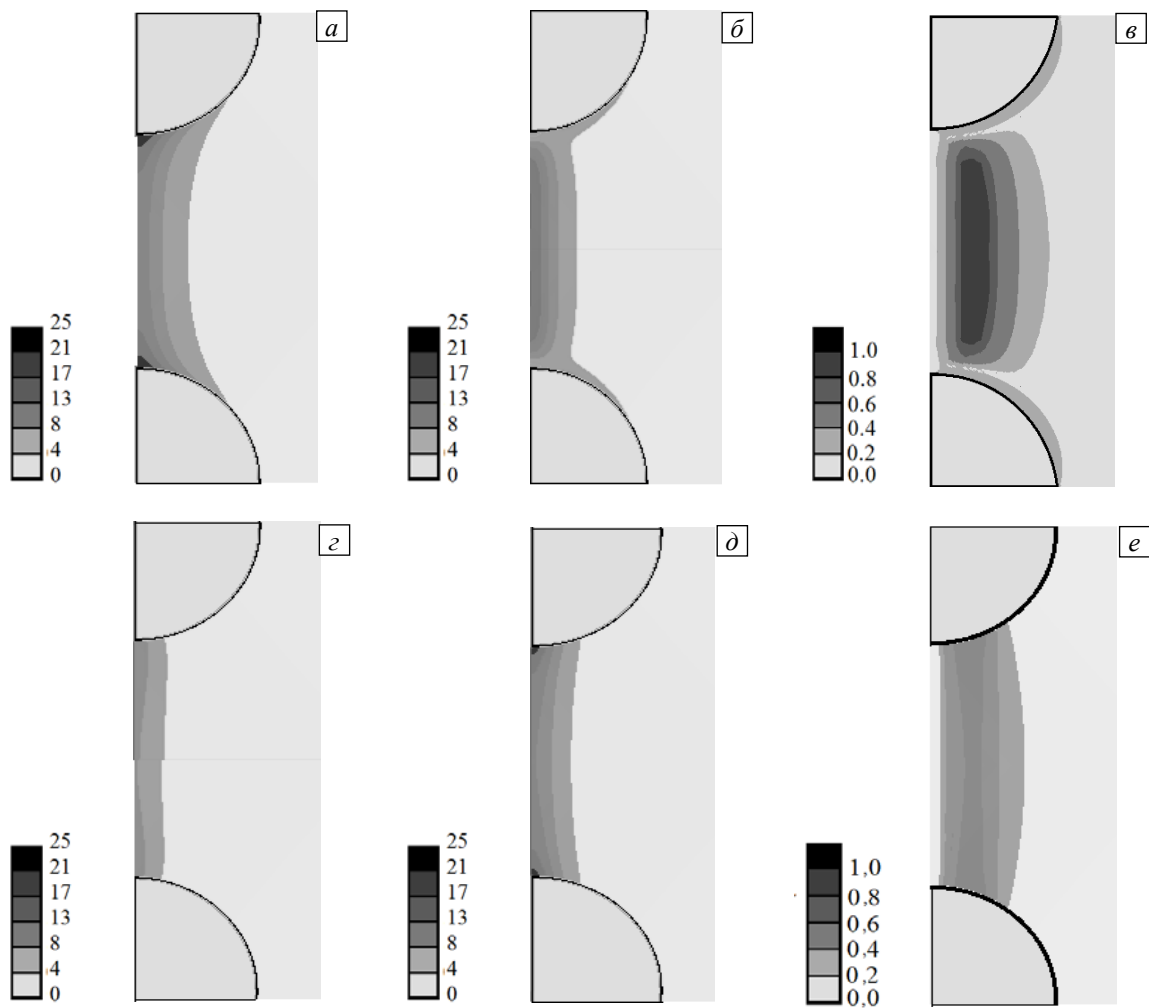


Рис. 3. Поля распределения σ_{hidr}/E_m (а), σ_{int}/E_m (б) и f (в) при $\lambda=1,7$ (локальные повреждения отсутствуют) и двух вариантах межфазного контакта: полная адгезия между матрицей и включениями (а)–(в); свободное проскальзывание матрицы по включениям без отслоения (г)–(е)

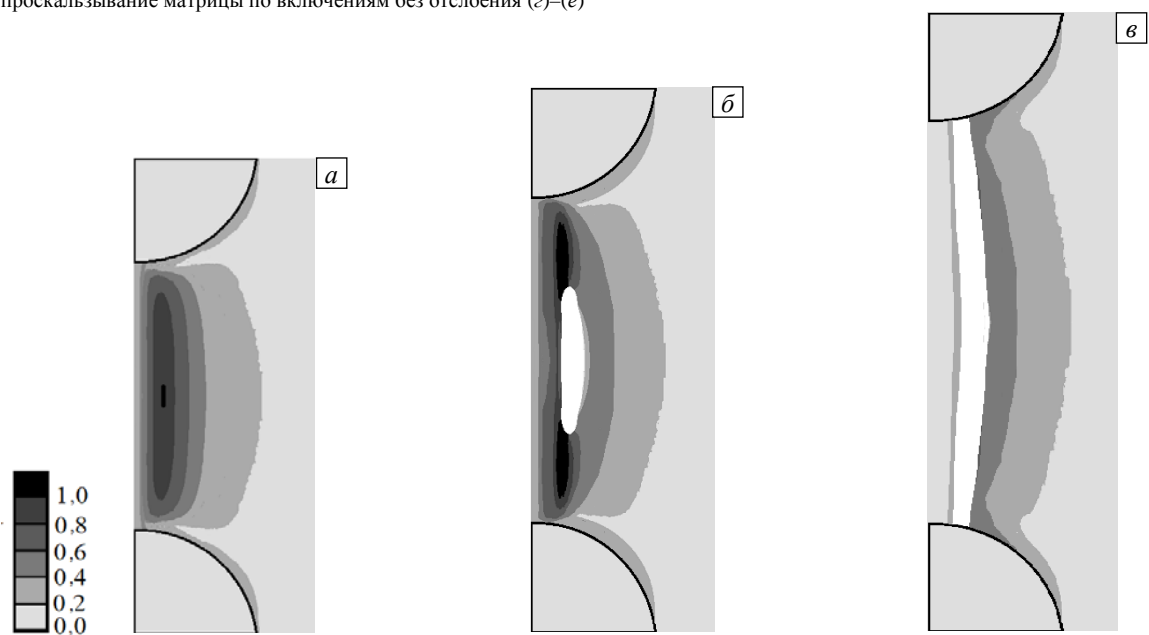


Рис. 4. Поля распределения f на разных стадиях формирования микротрещины при двух вариантах межфазного контакта: полная адгезия между матрицей и включениями (а)–(в); свободное проскальзывание матрицы по включениям (г)–(е); возникновение первичного повреждения при $\lambda=1,85$ (а) и $\lambda=2,25$ (г); микротрещина в процессе формирования при $\lambda=2,02$ (б) и $\lambda=2,35$ (д); полностью сформированный микротрещина при $\lambda=2,35$ (в) и $\lambda=2,43$ (е)

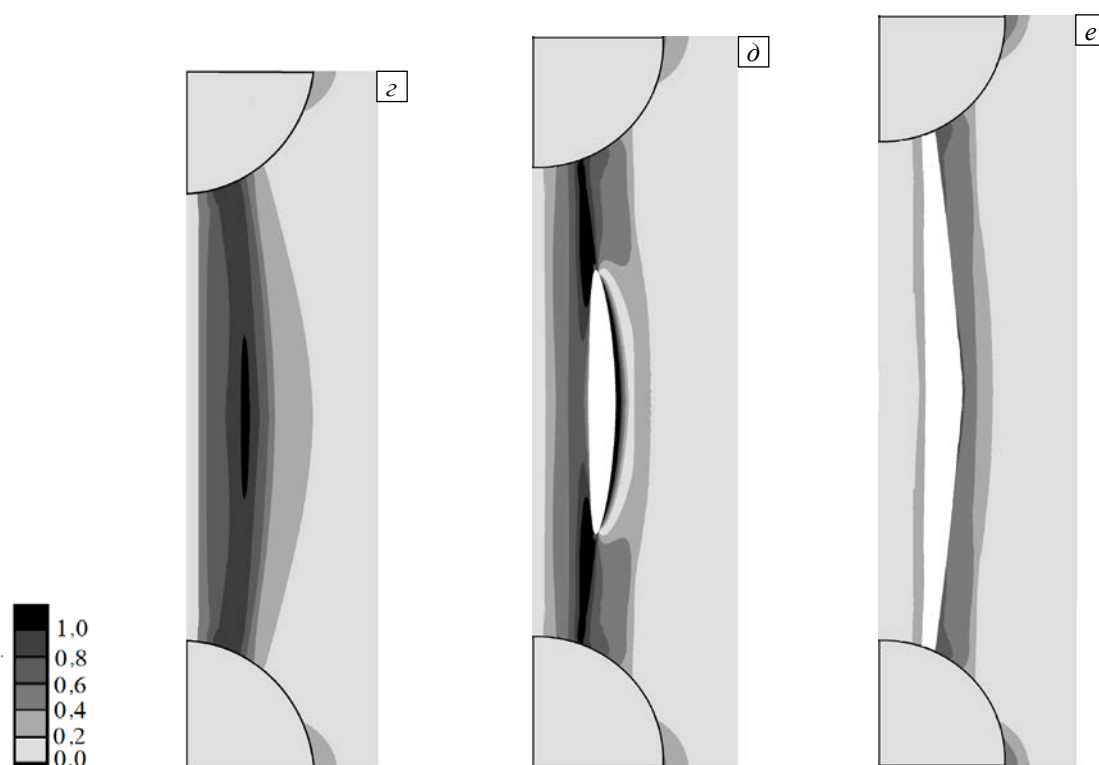


Рис. 4. Продолжение

При абсолютной адгезии оно начиналось при $\lambda = 1,88$, а при проскальзывании критическое значение λ увеличивалось до 2,25. На рисунках 4б ($\lambda = 2,02$) и 4д ($\lambda = 2,35$) представлены промежуточные стадии роста трещины в момент, когда размер локальной полости разрушения составлял примерно половину от текущего зазора между частицами. То есть процесс локального разрушения при 2-м варианте начинался позже, но развивался быстрее, так что полное формирование микротрещины заканчивалось примерно при одной и той же макроскопической деформации: в 1-м варианте при $\lambda = 2,35$ (Рис. 4в), во 2-м при $\lambda = 2,43$ (Рис. 4е).

4.2. Моделирование образования микротрещины в эластомерном нанокompозите при наличии межфазных слоев

Возникновение приповерхностных слоев большинство исследователей объясняют частичным осаждением полимерных молекул на частицы наполнителя, что уменьшает их подвижность и повышает жесткость слоя. Теоретическая оценка размеров таких слоев дает значения порядка от 2 до 10 нм [43], поэтому в микрокомпозитах с частицами микронных размеров их влияние на макросвойства должно быть незначительным. Но такие слои представляют серьезный интерес в нанонаполненных системах, в которых их толщина соизмерима с размером включений. В [55] теоретически изучена возможность отрыва контактирующих с поверхностью наночастиц молекул эластомера и их проскальзывание, но в данной работе расчеты проводились только при полной адгезии на границе матрицы и включений. Такое решение было связано с тем, что условия межфазного контакта (адгезия или проскальзывание) сказываются на процессе формирования микротрещины в основном количественно, тогда как в качественном отношении картины весьма похожи (см. результаты в подразделе 4.1).

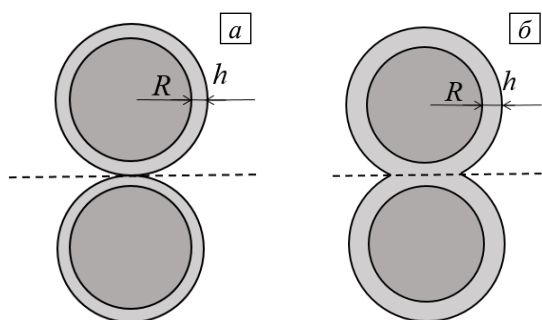


Рис. 5. Расчетная схема задачи моделирования процесса формирования микротрещины при наличии приповерхностных слоев вокруг частиц наполнителя: слои контактируют, но не пересекаются (а); пересечение слоев (б)

контактирующих с поверхностью наночастиц молекул эластомера и их проскальзывание, но в данной работе расчеты проводились только при полной адгезии на границе матрицы и включений. Такое решение было связано с тем, что условия межфазного контакта (адгезия или проскальзывание) сказываются на процессе формирования микротрещины в основном количественно, тогда как в качественном отношении картины весьма похожи (см. результаты в подразделе 4.1).

Расчетная схема для изучения влияния приповерхностных слоев представлена на рисунке 5. Как и ранее, исходный зазор между частицами δ_0 составлял $0,4R$. Исследовано два варианта: 1) слои касаются друг друга в зазоре (толщина каждого слоя $h = \delta_0/2$); 2) слои в зазоре полностью перекрывают

друг друга ($h = \delta_0$). Случай, когда слои настолько малы, что не пересекаются, здесь не рассматривался, так как его можно интерпретировать как систему из двух более близко расположенных сфер большего диаметра.

Для описания механических свойств материала слоя также использовали неогуковский потенциал (2), только в него вместо E_m входила упругая константа E_s (начальный модуль Юнга), которая по мере удаления от поверхности частицы менялась по линейному закону в соответствии с формулой:

$$E_s = \begin{cases} E_m \left(1 + C_s \frac{h-x}{h} \right), & x \in [0; h], \\ E_m, & x > h, \end{cases} \quad (3)$$

где x — расстояние до поверхности жесткой сферы в исходном ненагруженном состоянии композитной ячейки, C_s — параметр «усиления», отвечающий за интенсивность изменения жесткости слоя (от E_m на удалении h от поверхности включения до $E_m(1+C_s)$ на границе межфазного контакта). При расчетах C_s принимали равным 9, то есть максимальное значение жесткости материала в слое (вблизи поверхности включения) в 10 раз превышало величину жесткости материала матрицы. В случае взаимного пересечения слоев константу E_s определяли следующим образом: в ненагруженном состоянии через середину зазора ($\delta_0/2$) мысленно проводилась перпендикулярная межцентровой линии секущая плоскость, разделяющая зону перекрытия слоев на две симметричные части (на рисунке 5 ее след показан штриховой линией). Значения E_s в каждой из этих частей также вычислялись по формуле (3) в зависимости от удаленности до ближайшего включения. Такое допущение не противоречит физическому смыслу, если считать, что причиной повышенной жесткости слоя служат осажденные части полимерной молекулы на поверхности включения.

Процессы возникновения и развития микротяжа при наличии слоев вокруг включений отображены на рисунке ба–в (слои касаются друг друга, $h = \delta_0/2$) и бг–е (пересечение слоев, $h = \delta_0$). Штриховыми линиями показаны границы между внешней поверхностью слоя и матрицей. На рисунках ба, г представлены картины распределения прочностного критерия f в момент появления первичного повреждения матрицы ($\lambda = 1,38$, $\lambda = 1,70$ соответственно). На рисунках бб, д даны аналогичные распределения на промежуточном этапе превращения уже образовавшегося микроразрыва в тяж. Рисунки бв, е отвечают окончательной стадии, когда микротяж полностью сформировался.

Анализ результатов проведенных расчетов показал следующее:

1) С увеличением толщины слоя появление первичных микроповреждений происходит при меньших макродеформациях. В случае отсутствия слоев (то есть при $h = 0$, см. Рис. 4а) процесс разрушения

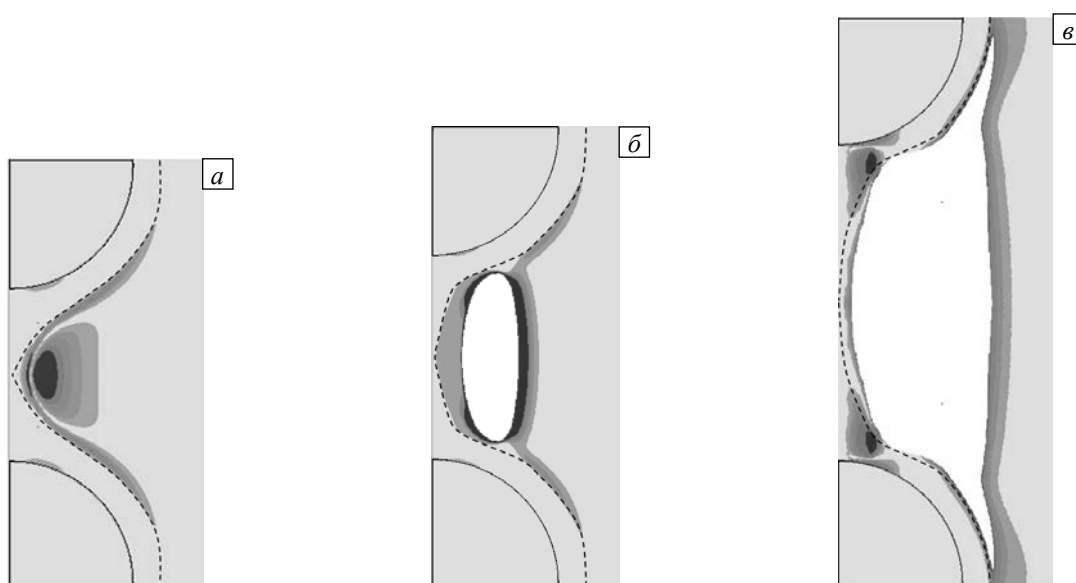


Рис. 6. Поля распределения критерия f , когда слои вокруг включений касаются друг друга (а–в) и перекрываются (г–е); возникновение первичного повреждения при $\lambda = 1,70$ (а) и $\lambda = 1,38$ (г); микротяж находится в процессе формирования, $\lambda = 1,98$ (б) и $\lambda = 1,47$ (д); микротяж полностью сформировался, $\lambda = 2,17$ (в) и $\lambda = 1,87$ (е); штриховая линия – граница между слоем и матрицей

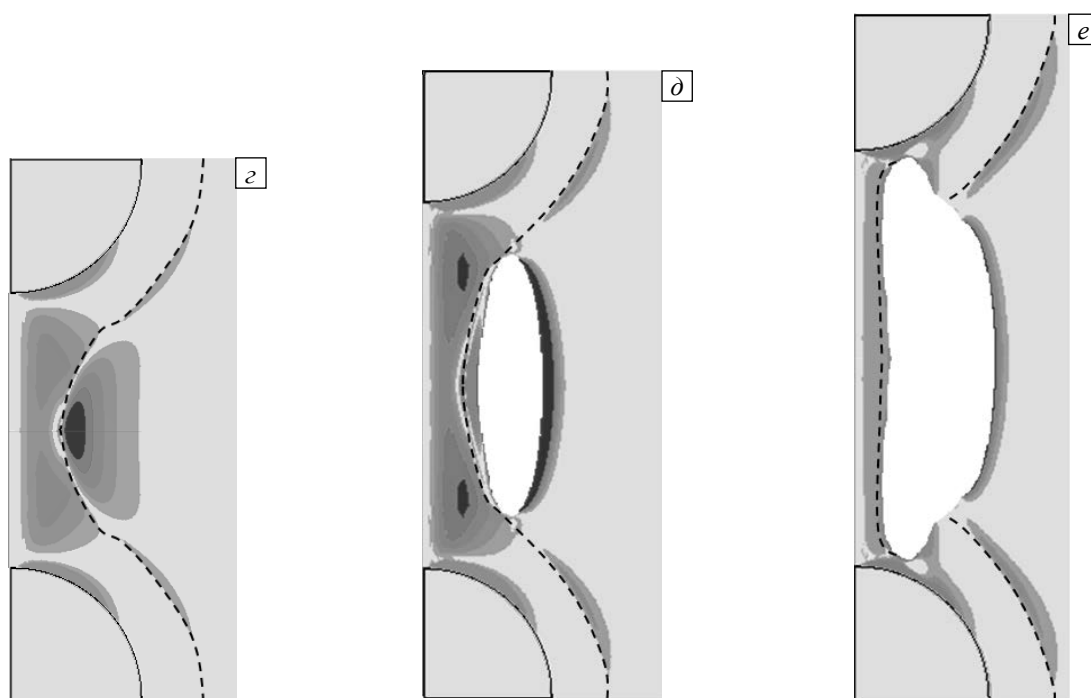


Рис. 6. Продолжение

матрицы начинается при $\lambda = 1,85$, тогда как для $h = \delta_0/2$ и $h = \delta_0$ этот момент соответствует деформациям λ , равным 1,70 и 1,38 (Рис. 6а, з). Первые микроповреждения возникают только в матрице вблизи ее границы со слоем, причем формирование тяжа на начальном этапе происходит только за счет разрушения матрицы.

2) По мере увеличения внешней нагрузки в процесс разрушения включаются и приповерхностные слои (Рис. 6б, д), первичные микроразрывы собственно слоев начинаются сразу в двух местах на некотором удалении от полости, уже сформировавшейся вследствие разрушения матрицы. В дальнейшем происходит соединение всех полостей.

3) При отсутствии слоев микротяж прорастет так, что полностью отделяется от окружающей включения матрицы (Рис. 4е). Если же вокруг частиц имеются слои, то этого не происходит, локальное разрушение не доходит до поверхности включения, а продолжает развиваться вдоль границы «матрица – слой» в сторону от зазора, как показано на рисунке 6в для контактирующих слоев. На рисунке 6е изображена ситуация в системе на момент окончательного формирования микротяжа для перекрывающихся слоев, но до того, как начнется дальнейшее прорастание локального разрушения. Оно происходит аналогично предыдущему.

4) Поперечный размер образующегося тяжа пропорционален толщине приповерхностного слоя, причем большая его часть состоит из материала слоя, то есть жесткость больше, чем у матрицы.

4. Заключение

Предложен новый подход к описанию процесса развития внутренней поврежденности в дисперсно наполненных эластомерах. Учитываются такие особенности композитной структуры, как высокая концентрация напряжений в зазорах между близко расположенными включениями, наличие на поверхности частиц наполнителя эластомерных слоев с повышенной жесткостью, различные условия межфазного контакта (полная адгезия или проскальзывание на границах раздела фаз).

В основе подхода лежит гипотеза о возможности анизотропного упрочнения эластомера в процессе деформирования, согласно которой при одноосном растяжении достигается максимальная прочность по сравнению с другими видами напряженного состояния. Предложен соответствующий прочностной критерий. Расчеты показали, в этом случае локальные разрывы матрицы возникают не в промежутке между частицами (в местах наибольшей концентрации напряжений), а на некотором удалении, вокруг промежутка формируется «пустотелое кольцо» — микротяж. Таким образом, взаимосвязь между включениями не нарушается, и на макроуровне материал сохраняет свою несущую способность. Это явление может служить одним из возможных объяснений упрочнения эластомера при вводе в него жесткого дисперсного наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-00725_a).

Литература

1. Mark J.E., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition). Elsevier, 2013. 816 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9>
2. Jovanović V., Smaržija-Jovanović S., Budinski-Simendić J., Marković G., Marinović-Cincović M. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends // Compos. B Eng. 2013. Vol. 45. P. 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.020>
3. Salaeh S., Nakason C. Influence of modified natural rubber and structure of carbon black on properties of natural rubber compounds // Polymer Compos. 2012. Vol. 33. P. 489-500. <https://doi.org/10.1002/pc.22169>
4. Shakun A., Vuorinen J., Hoikanen M., Poikelispää M., Das A. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future – A review // Compos. Part A. Appl. S. 2014. Vol. 64. P. 49-69. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.014>
5. Le H.H., Pham T., Henning S., Klehm J., Wießner S., S. Stöckelhuber S., Das A., Hoang X.T., Do Q.K., Wu M., Vennemann N., Heinrich G., Radusch H.-J. Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components // Polymer. 2015. Vol. 73. P. 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.044>
6. Lu Y., Liu J., Hou G., Ma J., Wang W., Wei F., Zhang L. From nano to giant? Designing carbon nanotubes for rubber reinforcement and their applications for high performance tires // Compos. Sci. Tech. 2016. Vol. 137. P. 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.10.020>
7. Mokhireva K.A., Svistkov A.L., Solod'ko V.N., Komar L.A., Stöckelhuber K.W. Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites // Polymer Testing. 2017. Vol. 59. P. 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.01.007>
8. Liu H., Bai H., Bai D., Liu Z., Zhang Q., Fu Q. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization // Polymer. 2017. Vol. 108. P. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.034>
9. Garishin O.K. Structural mechanical model of a grain composite with a damageable rubbery matrix // Polymer Science. Ser. A. 2002. Vol. 44, No. 4. P. 417-423.
10. Garishin O.K., Moshev V.V. Damage model of elastic rubber particulate composites // Theor. Appl. Fract. Mech. 2002. Vol. 38. P. 63-69. [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(02\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(02)00081-2)
11. Гарышин О.К., Мошев В.В. Структурная перестройка дисперсно наполненных эластомерных композитов и ее влияние на их механические свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, № 4. С. 669-675.
12. Reese S. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers // Int. J. Plast. 2003. Vol. 19. P. 909-940. [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(02\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(02)00086-4)
13. Österlöf R., Wentzel H., Kari L. An efficient method for obtaining the hyperelastic properties of filled elastomers in finite strain applications // Polymer Testing. 2015. Vol. 41. P. 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.008>
14. Ivaneiko I., Toshchevikov V., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Petry F., Westermann S., Heinrich G. Modeling of dynamic-mechanical behavior of reinforced elastomers using a multiscale approach // Polymer. 2016. Vol. 82. P. 356-365. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.039>
15. Raghunath R., Juhre D., Klüppel M. A physically motivated model for filled elastomers including strain rate and amplitude dependency in finite viscoelasticity // Int. J. Plast. 2016. Vol. 78. P. 223-241. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.11.005>
16. Plagge J., Klüppel M. A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency // Int. J. Plast. 2017. Vol. 89. P. 173-196. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.11.010>
17. Ерофеев В.И., Павлов И.С. Структурное моделирование метаматериалов. Н.Новгород: ИПФ РАН, 2019. 196 с.
18. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber // Rubber Chem. Tech. 1948. Vol. 21, No. 2. P. 281-300. <https://doi.org/10.5254/1.3546914>
19. Mullins L. Engineering with rubber // Rubber Chem. Tech. 1986. Vol. 59, No. 3. P. 69-83. <https://doi.org/10.5254/1.3538214>
20. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. 215 с.
21. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black // Rubber Chem. Tech. 1978. Vol. 51, No. 2. P. 297-321. <https://doi.org/10.5254/1.3545836>
22. Fetterman M.Q. The unique properties of precipitated silica in the design of high performance rubber // Elastomerics. 1984. Vol. 116, No. 9. P. 18-31.
23. Шадрин В.В. Исследование прочности эластомерных волокон в зависимости от их диаметра // МКМК. 2003. Т. 9, № 2. С. 198-204.
24. Leonov A.I. The effect of surface tension on stretching of very thin highly elastic filaments // J. Rheol. 1990. Vol. 34. P. 155-167. <https://doi.org/10.1122/1.550117>
25. Гарышин О.К., Комар Л.А. Прогнозирование прочности эластомерных зернистых композитов в зависимости от размеров частиц наполнителя // МКМК. 2003. Т. 9, № 3. С. 278-286.
26. Le Cam J.-B., Huneau B., Verron E., Gornet L. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber // Macromolecules. 2004. Vol. 37. P. 5011-5017. <https://doi.org/10.1021/ma0495386>
27. Watabe H., Komura M., Nakajima K., Nishi T. Atomic Force Microscopy of Mechanical Property of Natural Rubber // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 44. P. 5393-5396. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.5393>
28. Beurrot S., Huneau B., Verron E. In Situ SEM Study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber // J. Appl. Polymer Sci. 2010. Vol. 117. P. 1260-1269. <https://doi.org/10.1002/app.31707>
29. Dohi H., Kimura H., Kotani M., Kaneko T., Kitaoka T., Nishi T., Jinnai H. Three-dimensional imaging in polymer science: Its application to block copolymer morphologies and rubber composites // Polymer J. 2007. Vol. 39. P. 749-758. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006259>
30. Morozov I.A. Structural-Mechanical AFM Study of Surface Defects in Natural Rubber Vulcanizates // Macromolecules. Vol. 49, No. 16. P. 5985-5992. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01309>

31. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S. Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 6003-6011. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00548-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00548-2)
32. Toki S., Sics I., Hsiao B.S., Murakami S., Tosaka M., Poompradub S., Kohjiya S., Ikeda Y. Structural developments in synthetic rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction // *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* 2004. Vol. 42. P. 956-964. <https://doi.org/10.1002/polb.10679>
33. Rault J., Marchal J., Judeinstein P., Albouy P.A. Chain orientation in natural rubber, Part II: ²H NMR study // *Eur. Phys. J. E*. 2006. Vol. 21. P. 243-261. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10064-6>
34. Свистков А.Л. Континуально-молекулярная модель формирования областей ориентированного полимера в эластомерном нанокомпозите // *Изв. РАН. МТТ*. 2010. № 4. С. 82-96. (English version <https://doi.org/10.3103/S0025654410040060>)
35. Hamed G.R., Hatfeld S. On the role of bound rubber in carbon-black reinforcement // *Rubber Chem. Tech.* 1989. Vol. 62, No. 1. P. 143-156. <https://doi.org/10.5254/1.3536231>
36. Wolff S., Wang M.-J., Tan E.H. Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber // *Rubber Chem. Tech.* 1993. Vol. 66, No. 2. P. 163-177. <https://doi.org/10.5254/1.3538304>
37. Meissner B. Bound rubber and elastomer-filler interaction // *Rubber Chem. Tech.* 1995. Vol. 68, No. 2. P. 297-310. <https://doi.org/10.5254/1.3538744>
38. Choi S.-S. Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber // *Polymer Adv. Tech.* 2002. Vol. 13. P. 466-474. <https://doi.org/10.1002/pat.211>
39. Choi S.-S. Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene-butadiene rubber compounds with different types of carbon black // *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 93. P. 1001-1006. <https://doi.org/10.1002/app.20567>
40. Choi S.-S., Hwang K.-J., Kim B.-T. Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks // *J. Appl. Polymer Sci.* 2005. Vol. 98. P. 2282-2289. <https://doi.org/10.1002/app.22287>
41. Leblanc J.L. A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds // *J. Appl. Polymer Sci.* 1997. Vol. 66. P. 2257-2268. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971219\)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971219)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F)
42. Leblanc J.L. Elastomer-filler interactions and the rheology of filled rubber compounds // *J. Appl. Polymer Sci.* 2000. Vol. 78. P. 1541-1550. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971219\)66:12<2257::AID-APP7>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971219)66:12<2257::AID-APP7>3.0.CO;2-F)
43. Fukahori Y. The mechanics and mechanism of the carbon black reinforcement of elastomers // *Rubber Chem. Tech.* 2003. Vol. 76, No. 2. P. 548-565. <https://doi.org/10.5254/1.3547760>
44. Litvinov Y.M., Steeman P.A.M. EPDM - carbon black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution ¹H NMR // *Macromolecules*. 1999. Vol. 32. P. 8476-8490. <https://doi.org/10.1021/ma9910080>
45. Berriot J., Lequeux E., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a ¹H NMR study // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 307-310. P. 719-724. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01552-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01552-1)
46. Leu G., Liu Y., Werstler D.D., Cory D.G. NMR Characterization of elastomer-carbon black interactions // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. P. 6883-6891. <https://doi.org/10.1021/ma0493628>
47. Згаевский В.Э., Яновский Ю.Г. Зависимость вязкоупругих свойств композитов с высокоэластической матрицей и жесткими частицами наполнителя от молекулярных и структурных параметров межфазного слоя // *МКМК*. 1998. Т. 4, № 3. С. 124-135.
48. Власов А.Н., Згаевский В.Э., Карнет Ю.Н., Теплухина Е.И., Яновский Ю.Г. Упругие свойства полимерного композита с учётом молекулярных и структурных параметров межфазного слоя // *МКМК*. 2000. Т. 6, № 1. С. 141-150.
49. Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // *Физ. мезомех*. 2001. Т. 4, № 3. С. 63-71.
50. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. P. 6472-6486. <https://doi.org/10.1063/1.481208>
51. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В. Прочность резины. Модель и расчет // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2005. Т. 47, № 4. С. 660-668.
52. Cantournet S., Desmorat R., Besson J. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model // *Int. J. Solid. Struct.* 2009. Vol. 46. P. 2255-2264. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025>
53. Sokolov A.K., Garishin O.K., Svistkov A.L. A new hypothesis on the mechanism of nanofilled elastomers reinforcement // *Mech. Adv. Mater. Mod. Process.* 2018. Vol. 4. 7. <https://doi.org/10.1186/s40759-018-0040-x>
54. Гаришин О.К. Механические свойства и разрушение дисперсно наполненных эластомеров. Структурное моделирование. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing (LAP), 2012. 292 с.
55. Kondyurin A.V., Eliseeva A.Yu., Svistkov A.L. Bound ("glassy") rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black // *Materials*. 2018. Vol. 11, no. 10. 20 p. <https://doi.org/10.3390/ma11101992>

References

1. Mark J.E., Erman B., Roland M. *The Science and Technology of Rubber* (Fourth Edition). Elsevier, 2013. 816 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9>
2. Jovanović V., Smaržija-Jovanović S., Budinski-Simendić J., Marković G., Marinović-Cincović M. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Compos. B Eng.*, 2013, vol. 45, pp. 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.020>

3. Salaeh S, Nakason C. Influence of modified natural rubber and structure of carbon black on properties of natural rubber compounds. *Polymer Compos.*, 2012, vol. 33, pp. 489-500. <https://doi.org/10.1002/pc.22169>
4. Shakun A., Vuorinen J., Hoikanen M., Poikelispää M., Das A. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future – A review. *Compos. Part A. Appl. S.*, 2014, vol. 64, pp. 49-69. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.014>
5. Le H.H., Pham T., Henning S., Klehm J., Wiefßner S., S. Stöckelhuber S., Das A., Hoang X.T., Do Q.K., Wu M., Vennemann N., Heinrich G., Radusch H.-J. Formation and stability of carbon nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. *Polymer*, 2015, vol. 73, pp. 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.044>
6. Lu Y., Liu J., Hou G., Ma J., Wang W., Wei F., Zhang L. From nano to giant? Designing carbon nanotubes for rubber reinforcement and their applications for high performance tires. *Compos. Sci. Tech.*, 2016, vol. 137, pp. 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.10.020>
7. Mokhireva K.A., Svistkov A.L., Solod'ko V.N., Komar L.A., Stöckelhuber K.W. Experimental analysis of the effect of carbon nanoparticles with different geometry on the appearance of anisotropy of mechanical properties in elastomeric composites. *Polymer Testing*, 2017, vol. 59, pp. 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.01.007>
8. Liu H., Bai H., Bai D., Liu Z., Zhang Q., Fu Q. Design of high-performance poly(L-lactide)/elastomer blends through anchoring carbon nanotubes at the interface with the aid of stereo-complex crystallization. *Polymer*, 2017, vol. 108, pp. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.034>
9. Garishin O.K. Structural mechanical model of a grain composite with a damageable rubbery matrix. *Polymer Science. Ser. A*, 2002, vol. 44, no. 4, pp. 417-423.
10. Garishin O.K., Moshev V.V. Damage model of elastic rubber particulate composites. *Theor. Appl. Fract. Mech.*, 2002, vol. 38, pp. 63-69. [https://doi.org/10.1016/S0167-8442\(02\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0167-8442(02)00081-2)
11. Garishin O.K., Moshev V.V. Structural rearrangement in dispersion-filled composites: Influence on mechanical properties. *Polymer Science. Ser. A*, 2005, vol. 47, no. 4, pp. 403-408.
12. Reese S. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. *Int. J. Plast.*, 2003, vol. 19, pp. 909-940. [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(02\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(02)00086-4)
13. Österlöf R., Wentzel H., Kari L. An efficient method for obtaining the hyperelastic properties of filled elastomers in finite strain applications. *Polymer Testing*, 2015, vol. 41, pp. 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.008>
14. Ivaneiko L., Toshchevikov V., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Petry F., Westermann S., Heinrich G. Modeling of dynamic-mechanical behavior of reinforced elastomers using a multiscale approach. *Polymer*, 2016, vol. 82, pp. 356-365. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.039>
15. Raghunath R., Juhre D., Klüppel M. A physically motivated model for filled elastomers including strain rate and amplitude dependency in finite viscoelasticity. *Int. J. Plast.*, 2016, vol. 78, pp. 223-241. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.11.005>
16. Plagge J., Klüppel M. A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency. *Int. J. Plast.*, 2017, vol. 89, pp. 173-196. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.11.010>
17. Erofejev V.I., Pavlov I.S. *Strukturnoye modelirovaniye metamaterialov* [Structural modeling of metamaterials]. N.Novgorod: IPF RAN, 2019. 196 p.
18. Mullins L. Effect of stretching in the properties of rubber. *Rubber Chem. Tech.*, 1948, vol. 21, no. 2, pp. 281-300. <https://doi.org/10.5254/1.3546914>
19. Mullins L. Engineering with rubber. *Rubber Chem. Tech.*, 1986, vol. 59, no. 3, pp. 69-83. <https://doi.org/10.5254/1.3538214>
20. Pechkovskaya K.A. *Sazha kak usilitel' kauchuka* [Carbon black as a rubber amplifier]. M.: Khimiya, 1968. 215 p.
21. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black. *Rubber Chem. Tech.*, 1978, vol. 51, no. 2, pp. 297-321. <https://doi.org/10.5254/1.3545836>
22. Fetterman M.Q. The unique properties of precipitated silica in the design of high performance rubber. *Elastomerics*, 1984, vol. 116, no. 9, pp. 18-31.
23. Shadrin V.V. Issledovaniye prochnosti elastomernykh volokon v zavisimosti ot ikh diametra [Investigation of strength of elastomeric fibers, depending on their diameter]. *MKMK – Mechanics of composite materials and structures*, 2003, vol. 9, no. 2, pp. 198-204.
24. Leonov A.I. The effect of surface tension on stretching of very thin highly elastic filaments. *J. Rheol.*, 1990, vol. 34, pp. 155-167. <https://doi.org/10.1122/1.550117>
25. Garishin O.K., Komar L.A. Prognozirovaniye prochnosti elastomernykh zernistykh kompozitov v zavisimosti ot razmerov chastits napolnitelya [Prediction strength elastomeric granular composite according to the particle size of the filler]. *MKMK – Mechanics of composite materials and structures*, 2003, vol. 9, no. 3, pp. 278-286.
26. Le Cam J.-B., Huneau B., Verron E., Gornet L. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 5011-5017. <https://doi.org/10.1021/ma0495386>
27. Watabe H., Komura M., Nakajima K., Nishi T. Atomic Force Microscopy of Mechanical Property of Natural Rubber. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, pp. 5393-5396. <https://doi.org/10.1143/JAP.44.5393>
28. Beurrot S., Huneau B., Verron E. In Situ SEM Study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2010, vol. 117, pp. 1260-1269. <https://doi.org/10.1002/app.31707>
29. Dohi H., Kimura H., Kotani M., Kaneko T., Kitaoka T., Nishi T., Jinnai H. Three-dimensional imaging in polymer science: Its application to block copolymer morphologies and rubber composites. *Polymer J.*, 2007, vol. 39, pp. 749-758. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006259>
30. Morozov I.A. Structural-Mechanical AFM Study of Surface Defects in Natural Rubber Vulcanizates. *Macromolecules*, vol. 49, no. 16, pp. 5985-5992. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01309>
31. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S. Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 6003-6011. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00548-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00548-2)

32. Toki S., Sics I., Hsiao B.S., Murakami S., Tosaka M., Poompradub S., Kohjiya S., Ikeda Y. Structural developments in synthetic rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.*, 2004, vol. 42, pp. 956-964. <https://doi.org/10.1002/polb.10679>
33. Rault J., Marchal J., Judeinstein P., Albouy P.A. Chain orientation in natural rubber, Part II: ²H-NMR study. *Eur. Phys. J. E*, 2006, vol. 21, pp. 243-261. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10064-6>
34. Svistkov A.L. A continuum-molecular model of oriented polymer region formation in elastomer nanocomposite. *Mech. Solid.*, 2010, vol. 45, pp. 562-574. <https://doi.org/10.3103/S0025654410040060>
35. Hamed G.R., Hatfeld S. On the role of bound rubber in carbon-black reinforcement. *Rubber Chem. Tech.*, 1989, vol. 62, no. 1, pp. 143-156. <https://doi.org/10.5254/1.3536231>
36. Wolff S., Wang M.-J., Tan E.H. Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber. *Rubber Chem. Tech.*, 1993, vol. 66, no. 2, pp. 163-177. <https://doi.org/10.5254/1.3538304>
37. Meissner B. Bound rubber and elastomer-filler interaction. *Rubber Chem. Tech.*, 1995, vol. 68, no. 2, pp. 297-310. <https://doi.org/10.5254/1.3538744>
38. Choi S.-S. Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber. *Polymer Adv. Tech.*, 2002, vol. 13, pp. 466-474. <https://doi.org/10.1002/pat.211>
39. Choi S.-S. Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene-butadiene rubber compounds with different types of carbon black. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2004, vol. 93, pp. 1001-1006. <https://doi.org/10.1002/app.20567>
40. Choi S.-S., Hwang K.-J., Kim B.-T. Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2005, vol. 98, pp. 2282-2289. <https://doi.org/10.1002/app.22287>
41. Leblanc J.L. A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1997, vol. 66, pp. 2257-2268. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971219\)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971219)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F)
42. Leblanc J.L. Elastomer-filler interactions and the rheology of filled rubber compounds. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2000, vol. 78, pp. 1541-1550. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971219\)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971219)66:12%3C2257::AID-APP7%3E3.0.CO;2-F)
43. Fukahori Y. The mechanics and mechanism of the carbon black reinforcement of elastomers. *Rubber Chem. Tech.*, 2003, vol. 76, no. 2, pp. 548-565. <https://doi.org/10.5254/1.3547760>
44. Litvinov Y.M., Steeman P.A.M. EPDM - carbon black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution ¹H NMR. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp. 8476-8490. <https://doi.org/10.1021/ma9910080>
45. Berriot J., Lequeux E., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a ¹H NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 307-310, pp. 719-724. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01552-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01552-1)
46. Leu G., Liu Y., Werstler D.D., Cory D.G. NMR Characterization of elastomer-carbon black interactions. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 6883-6891. <https://doi.org/10.1021/ma0493628>
47. Zgayevskiy V.E., Yanovskiy YU.G. Zavisimost' vyazkoupругikh svoystv kompozitov s vysokoelasticheskoy matritsey i zhestkimi chastitsami napolnitelya ot molekulyarnykh i strukturnykh parametrov mezhfaznogo sloya [Dependence of the viscoelastic properties of composites with a highly elastic matrix and rigid filler particles on the molecular and structural parameters of the interfacial layer]. *MKMK – Mechanics of composite materials and structures*, 1998, vol. 4, no. 3, pp. 124-135.
48. Vlasov A.N., Zgayevskiy V.E., Karnet YU.N., Teplukhina E.I., Yanovskiy YU.G. Uprugiyeh svoystva polimernogo kompozita s uchëtom molekulyarnykh i strukturnykh parametrov mezhfaznogo sloya [Elastic properties of a polymer composite taking into account the molecular and structural parameters of the interfacial layer]. *MKMK – Mechanics of composite materials and structures*, 2000, vol. 6, no. 1, pp. 141-150.
49. Yanovskiy Yu.G., Zgayevskiy V.E. Hierarchical modeling of the mechanical behavior and properties of heterogeneous media. *Fiz. Mezomekh. – Physical Mesomechanics*, 2001, vol. 4, no. 3, pp. 63-71.
50. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 112, pp. 6472-6486. <https://doi.org/10.1063/1.481208>
51. Gamlitskiy YU.A., Shvachich M.V. Prochnost' reziny. Model' i raschet [The strength of rubber. Model and calculation]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya C – Polymer Science. Series C*, 2005, vol. 47, no. 4, pp. 660-668.
52. Cantournet S., Desmorat R., Besson J. Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model. *Int. J. Solid. Struct.*, 2009, vol. 46, pp. 2255-2264. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025>
53. Sokolov A.K., Garishin O.K., Svistkov A.L. A new hypothesis on the mechanism of nanofilled elastomers reinforcement. *Mech. Adv. Mater. Mod. Process*, 2018, vol. 4, 7. <https://doi.org/10.1186/s40759-018-0040-x>
54. Garishin O.K. *Mekhanicheskiye svoystva i razrusheniye dispersno napolnennykh elastomerov. Strukturnoye modelirovaniye* [Mechanical properties and destruction of dispersively filled elastomers. Structural modeling]. Palmarium Academic Publishing (LAP), 2012. 286 p.
55. Kondyurin A.V., Eliseeva A.Yu., Svistkov A.L. Bound ("glassy") rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 10, 20 p. <https://doi.org/10.3390/ma11101992>

Поступила в редакцию 13.11.2019; после доработки 05.12.2019; принята к опубликованию 06.12.2019

Сведения об авторах

Соколов Александр Константинович, асп., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614018, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; e-mail: aleksandr_sokol@mail.ru

Гаришин Олег Константинович, дфмн, снс, ИМСС УрО РАН; e-mail: gar@icmm.ru

Свистков Александр Львович, дфмн, зав. лаб., ИМСС УрО РАН; e-mail: svi@icmm.ru